

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-248269

(43)Date of publication of application : 03.09.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/80
B22F 3/22
B22F 5/00
B22F 7/04

(21)Application number : 03-023932

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1991

(72)Inventor : OZAKI KAZUAKI

FUJISAKA ETSUYA

(54) MANUFACTURE OF SINTERED SUBSTRATE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the porosity so as to obtain a toughness, and to disperse pores evenly, by coating a slurry made by mixing organic hollow globes, a nickel powder, the water, and a binder to a metal holder body, and drying the slurry, and after that, drying the whole body.
CONSTITUTION: Microballoons on whose surfaces a carbonyl nickel powder is coated are manufactured by dispersing and suspending a liquid gas in a thermal plastic resin monomer, and polymerizing them in the condition a heating and a pressure are applied. Then, to 5 pt. of the microballoons (as an organic substance amount) which are coated with the carbonyl nickel powder, 47 pt. of carbonyl nickel powder, and 47 pt. of 3% carboxy methylcellulose as a thickener are mixed. And after a slurry is produced by using a kneader, a metal holder is inserted in the solution of the slurry to coat the slurry on the surface of the holder, and dried, heated for 5min. at 500 to 600° C to dissolve and remove the organic component, and sintered in a reducing ambience at 900° C to form a sintered substrate. Consequently, the porosity is increased so as to obtain a toughness, and the pores can be dispersed evenly.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-248269

(43) 公開日 平成4年(1992)9月3日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/80	A	7803-4K		
B 2 2 F 3/22		7803-4K		
5/00	1 0 1 Z	7803-4K		
7/04	E	7803-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-23932	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(22) 出願日	平成3年(1991)1月23日	(72) 発明者	尾崎 和昭 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(72) 発明者	藤阪 悦也 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊栖 康弘

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用焼結基板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 焼結基板の気孔率を高くして、強靱とする。

また、焼結基板に設けられる気孔を均一に分散させる。

【構成】 スラリーに混合する有機中空球体に、表面をニッケルパウダーでコーティングしたものを使用する。

有機中空球体の粒径は、10 μ 以上とする。

【効果】 この発明の方法で製造された焼結基板は、全体の強度が強くて活物質の含浸率が高く、しかも、利用率が高くて、充電電力を効率よく放電できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にニッケルパウダーをコーティングした10 μ 以上の粒径を有する有機中空球体と、ニッケルパウダーと、水及びバインダーとを混合してなるスラリーを、金属支持体に塗着、乾燥した後、焼結することとを特徴とするアルカリ蓄電池用焼結基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ蓄電池の極板に活物質保持体として用いられる焼結基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来よりアルカリ蓄電池用焼結基板は、スラリーを金属支持体に塗着し、乾燥した後、700～1000℃で焼結して製造されている。スラリーには、ニッケルパウダーと、水と、バインダーとが混合される。焼結工程において、ニッケル粉末は互いに焼結される。また、ニッケル粉末と金属支持体も結合される。スラリーに添加された有機バインダーは、焼結工程において分解して消失される。この製法で作成された焼結基板は無数の空隙を有する多孔質となる。多孔質焼結基板の空隙には、硝酸ニッケルや硝酸カドミウム等の活物質の塩溶液を含液する。その後、硝酸ニッケルや硝酸カドミウムを、ニッケルまたはカドミウムの水酸化物または酸化物に変化させることにより、活物質を保持した電極とする。

【0003】 上述したこの製法によると、焼結基板の多孔度は75～80%となる。焼結基板の多孔度は、活物質の保持量を規制する。多孔度を高くできるなら、活物質の保持量を増加できる。活物質の保持量を増加させ、極板の高容量をはかるために、焼結基板の多孔度を増加させることが大切である。このことを実現するために、種々の製法が提案されている。

【0004】 特開昭58-66267号公報には、焼結基板の多孔度を増加させる方法が記載されている。この公報に記載される製法は、スラリーにマイクロバルーンを添加して多孔質な状態に焼結している。この方法は、ニッケル粉末とバインダーとからなるスラリーに、造孔剤としての有機高分子樹脂のマイクロバルーンを混和し、これを金属支持体に塗着した後焼結している。焼結工程において、マイクロバルーンが消失し、その部分に空隙ができて多孔質の焼結基板となる。

【0005】 この方法は、マイクロバルーンを造孔剤として使用するので、発泡させて多孔質とする方法に比較して、気孔率を高く、また、強度を改善できる。しかしながら、マイクロバルーンは、スラリーに均一に混和するのが難しい欠点がある。それは、マイクロバルーンの比重が、ニッケルパウダーに対してあまりにも小さいことが理由である。このため、マイクロバルーンの周囲に、ニッケルパウダーを均一に分散させてからませるの

に時間がかかる。このことは、ニッケルパウダーとマイクロバルーンとを混練する時に、ニッケルパウダーのチェーンを壊して気孔率を低下させる。それは、混和時間が長すぎるからである。ニッケルパウダーは、通常、チェーン状につながっているが、混練時間が長くなると、バラバラに壊れる物性がある。さらにまた、軽いマイクロバルーンは、静置すると浮上して分離し易く、放置時にも遂時かくはんする必要がある。このため、この公報に記載される焼結基板の製造方法は、気孔径が不均一となりやすく、また、基板は部分的に強度むらができる欠点がある。

【0006】 これらの欠点を解消する方法が、特開昭61-34861号公報に記載されている。この公報には、金属メッキを施したマイクロバルーンを使用して焼結基板を製造する方法が提案されている。この方法は、焼結工程において、金属メッキで被覆されたマイクロバルーンを消失し、マイクロバルーンのあった部分を空隙として焼結基板の気孔率を高くする。焼結工程において、金属メッキで被覆されたマイクロバルーンは、ガスとなって焼結基板から消失される。ガス化したマイクロバルーンは、金属メッキの極めて微細な隙間から消失される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この方法は、マイクロバルーンによって無数の微細な孔を形成できる。ただ、この方法で作られた気孔は、表面に薄膜の金属メッキ層がある。いいかえると、気孔は金属メッキ層で囲まれた状態となっている。気孔を囲む金属メッキは、内部に活物質が浸透するのを制限する。それは、気孔を囲む金属メッキが、ガスを透過できても、粘性のある含浸液を自由に透過できないからである。このため、気孔がデットスペースとなり、かえって高容量化に対しては不利となる。

【0008】 電池の高容量化を図るには、極板の高容量化が必要である。極板の高容量化を達成するには、単位体積当りの活物質量の多い極板の製造手法が不可欠である。具体的には、焼結基板自体を、より多孔質なものにすることが必要であり、90%程度の気孔率が要求される。

【0009】 さらに、焼結基板には、高い気孔率に加えて、十分な強度が要求される。脆い焼結基板は、製造過程において変形あるいは崩壊し、さらに、巻き取り工程において、一部が脱落する等の欠点がある。

【0010】 この発明は、従来のこれ等の欠点を解決することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、気孔率を高くして強靱にでき、さらに、気孔を均一に分散できるアルカリ蓄電池用焼結基板の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 この発明は、前述の目的を

達成するために、下記の工程でアルカリ蓄電池用焼結基板を製造する。表面にニッケルパウダーをコーティングした 10μ 以上の粒径を有する有機中空球体と、ニッケルパウダーと、水及びバインダーとを混合してスラリーとする。このスラリーを、金属支持体に塗着、乾燥した後、焼結する。

【0012】有機中空球体の表面にカーボニルニッケル粉末をコーティングするには、バインダーにより塗着する方法、静電的に付着してコーティングする等の方法が利用できる。

【0013】ニッケルパウダーには、平均粒径が 30μ 程度のものが適当である。ただし、ニッケルパウダーは、チェーン構造であるため長径を粒径として測定した。ニッケルパウダーを有機中空球体に充分にからまるためには、有機中空球体の粒径は 10μ 以上とするのがよい。

【0014】

【実施例】以下、この発明の実施例を説明する。但し、以下に示す実施例は、この発明の技術思想を具体化する為の製法を例示するものであって、この発明の方法は、製造条件或使用材料を下記のものに特定するものでない。この発明の方法は、特許請求の範囲において、種々の変更を加えることができる。

【0015】【実施例1】① マイクロバルーンの表面に、カーボニルニッケル粉末をコーティングする。マイクロバルーンは、熱可塑性樹脂モノマー（ポリメチルメタアクリレートとアクリロントリル1：1の共重合体）に、液化ガスを分散懸濁させて、加熱、加圧下で重合して製造する。② カーボニルニッケル粉末でコーティングしたマイクロバルーン5部（有機物量として）に対して、カーボニルニッケル粉末47部（マイクロバルーンの表面のニッケル分も含む）と、増粘剤として3%のカルボキシメチルセルローズ47部とを混合する。③ ニーダーを使用して、10分かしくはんしてスラリーを作成する。④ その後、スラリーの溶液中に金属支持体を通して、表面にスラリーを塗着し、スリットに通して、厚み調整を行う。⑤ 金属支持体の表面に塗布されたスラリーを乾燥し、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱して、有機成分を分解して除去した後、 900°C の還元雰囲気中で10分間焼結して焼結基板とする。

【0016】【実施例2】スラリーのかくはん時間を10分から30分とする以外、実施例1と同様にして、焼結基板を製作する。

【0017】【実施例3】スラリーのかくはん時間を10分から60分とする以外、実施例1と同様にして、焼結基板を製作する。実施例1で得られた焼結基板の優れた特性を明示するために、下記の工程で比較例1～4の焼結基板を試作した。

【0018】【比較例1】実施例1に使用したマイクロバルーンであって、ニッケル粉末を付着しないマイクロ

バルーン5部に対して、カーボニルニッケル粉末47部、増粘剤として3%のカルボキシメチルセルローズ47部を混合し、ニーダーにて10分かしくはんしてスラリーを作成する。その後の工程は、実施例1と同様にして焼結基板を製作した。

【0019】【比較例2】スラリーのかくはん時間を10分から30分とする以外、比較例1と同様にして、焼結基板を製作する。

10 【0020】【比較例3】スラリーのかくはん時間を10分から60分とする以外、比較例1と同様にして、焼結基板を製作する。

【0021】【比較例4】スラリーのかくはん時間を10分から120分とする以外、比較例1と同様にして、焼結基板を製作する。

20 【0022】【比較例5】ニッケルメッキをしたマイクロバルーンを使用すると共に、スラリーのかくはん時間を10分から60分とする以外、比較例1と同様にして、焼結基板を製作する。ニッケルメッキ量は、実施例1のマイクロバルーンにコーティングした量と同量とした。

【0023】上記の方法で得られた焼結基板の多孔度と、三点強度とを測定した。三点強度は10カ所の平均値とした。測定結果を表1に示す。

【0024】

【発明の効果】表1は、本発明の方法で製造した焼結基板が、十分な強度を有することを明示している。とくに、スラリーのかくはん時間を著しく短くして、十分な強度を持たせることができる。このように、短時間のスラリーかくはんで焼結基板を強靱にできるのは、簡単にマイクロバルーンを均一分散できるからである。実施例1で得られた焼結基板は、スラリーのかくはん時間を10分と、きわめて短時間として、三点強度のバラツキを極めて少なくできる。とくに製造工程で問題となる最小強度を、 0.94kg/mm^2 と相当に強くできる特長がある。ちなみに、スラリーのかくはん時間を同じとする比較例1の焼結基板は、最小強度が 0.50kg/mm^2 と、本発明品の約半分になる。

40 【0025】このように、この発明の方法は、短時間のかくはんで、増孔剤であるマイクロバルーンを均一分散できるので、気孔率を高くして、強度のバラツキを少なくでき、さらに、気孔径を均一にできる特長がある。

【0026】本発明の方法に対して、従来の方法で製造された比較例は、かくはん時間を60分以下とすると、三点強度のバラツキが大きく、特に最小強度が弱くなる欠点がある。さらに、マイクロバルーンを均一分散させるために、かくはん時間を120分と長くすると、ニッケルパウダーのチェーンが破壊されて強度が低下し、さらに、気孔率も低下してしまう欠点がある。

【0027】

【表1】

		かくはん時間	多孔度	三点強度 (kg/mm ²)		
				最小	最大	平均
実 施 例	1	10分	89.1%	0.94	1.26	1.10
	2	30分	89.0%	1.02	1.24	1.15
	3	60分	88.6%	0.92	1.20	1.08
比 較 例	1	10分	89.2%	0.50	1.23	0.82
	2	30分	89.0%	0.65	1.20	0.85
	3	60分	88.5%	0.90	1.22	1.05
	4	120分	87.5%	0.86	1.15	1.00
	5	30分	89.0%	1.01	1.20	1.12

【0028】さらに、実施例2と、比較例2および5で試作した焼結基板に、化学含浸を6回行い、含浸率と、極板の利用率とを測定した。測定結果を表2に示している。この表に示すように、この発明の方法で製造した実施例2の焼結基板は、活物質の含浸率が高く、また、利用率も高くできる特長がある。これに対して、比較例2の焼結基板は、利用率が著しく低くなる欠点がある。それは、気孔径のバラツキが大きく、部分的に導電度が低下してくることが理由である。

*2の焼結基板に比較すると、比較例5の焼結基板は、活物質の含浸率が低下する。それは、金属メッキに被覆される気孔がデッドスペースとなり、活物質が充填されることが理由である。これに対して、この発明で製造した焼結基板は、有機中空球体の表面に、金属メッキにかわって、ニッケルパウダーを付着することによって、活物質の含浸率を著しく増加できる特長がある。

【0030】

30 【表2】

【0029】また、この発明の方法で製造された実施例*

焼結基板	※1 含浸率 (g / cc void)	※2 利用率 (%)
実施例2	2.47	94
比較例2	2.35	87
比較例5	2.10	93

【0031】ただし、この表において、「※1の含浸率」は、基板の空間体積当りの活物質充填量を示し、「※2の利用率」は、0.1C×16時間で充電し、1

／3Cで放電した時の、実容量／理論容量×100で計算した数値である。